

COW TO US 2003/0152820 + US6054230

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-329962

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int. Cl.⁶

H01M 8/02
4/02
4/66
4/88
8/10

識別記号

F I

H01M 8/02
4/02
4/66
4/88
8/10

E
B
A
K

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平7-131771

(22) 出願日

平成7年(1995)5月30日

(71) 出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72) 発明者 加藤 博

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】高分子固体電解質膜／電極一体成形体及びその製法

(57) 【要約】

【目的】 均一な膜厚及び高強度で必要最低限の厚さの高分子電解質膜と、これと強固に結合し電気的接触が確保された高強度の触媒層とを一体化した高分子固体電解質／電極接合体を提供すること。

【構成】 高分子固体電解質樹脂溶液を延伸多孔質PTEに含浸した後、溶媒を除去して得られた複合高分子固体電解質膜の表面に、延伸多孔質PTEの空隙中に、少なくとも電極触媒と高分子固体電解質を含む電極構成成分が充填されて成る電極が一体に成形されていることを特徴とする複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンとその多孔質空孔部に含有された高分子固体電解質樹脂とからなる複合高分子固体電解質膜の表面に、延伸多孔質P T F Eの空隙中に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質を含む電極構成成分を充填して成る電極が一体に形成されていることを特徴とする複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体。

【請求項2】 離型性を有する基材上に第1の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンを配置した後、その表面に高分子固体電解質樹脂の溶液を塗布することにより、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中に高分子固体電解質樹脂を含浸し、溶媒を除去して複合高分子固体電解質膜を形成し、引き続いてその表面に第2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を配置し、その表面に、少なくとも電極触媒と高分子固体電解質樹脂とを含むインク状溶液を塗布することにより、第2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中にインク状溶液を含浸した後、溶媒を除去することにより電極を高分子固体電解質膜表面に形成して得た後、離型性を有する基材を除去して複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体を得ることを特徴とする複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体の製法。

【請求項3】 延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンとその多孔質空孔部に含有された高分子固体電解質樹脂とからなる複合高分子固体電解質膜の表面に、延伸多孔質P T F Eの空隙中に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質を含む電極構成成分を充填して成る電極が一体に形成され、かつ該複合高分子固体電解質膜のもう1つの表面にも電極が一体化されていることを特徴とする電極／複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体。

【請求項4】 前記複合高分子固体電解質膜の両面に、延伸多孔質P T F Eの空隙中に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質を含む電極構成成分を充填して成る電極がそれぞれ一体に形成されている請求項3記載の電極／複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体。

【請求項5】 予め成形された電極上に第1の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンを配置した後、その表面に高分子固体電解質樹脂の溶液を塗布することにより、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中に高分子固体電解質樹脂を含浸し、溶媒を除去して複合高分子固体電解質膜を形成し、引き続いてその表面に第2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を配置し、その表面に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質樹脂とを含むインク状溶液を塗布することにより、第2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中にインク状溶液を含浸した後、溶媒を除去することにより電極を複合高分子固体電解質膜表面に形成することを特徴とする電極／複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体の製法。

【請求項6】 請求項5において、予め成形された前記

電極を、離型性を有する基材上に、少なくとも電極触媒と高分子固体電解質樹脂とを含むインク状溶液を塗布した後、溶媒を除去することにより得ることを特徴とする電極／複合高分子電解質膜／電極一体成形体の製法。

【請求項7】 請求項5において、予め成形された前記電極を、離型性を有する基材上に、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を配置し、その表面に、少なくとも電極触媒と高分子固体電解質樹脂とを含むインク状溶液を塗布して、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中にインク状溶液を含浸した後、溶媒を除去することにより得ることを特徴とする電極／複合高分子電解質膜／電極一体成形体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高分子固体電解質／電極接合体に係わる。より詳しくは、イオン導電性高分子固体電解質を使用する電気化学装置の電極／高分子固体電解質接合体に係わり、例えば、リチウムイオン伝導性固体電解質を使用したリチウムが電池或いはプロトン伝導性固体電解質を使用した水電解装置等に利用し得るが、最適にはプロトン伝導性固体電解質を使用する高分子固体電解質型燃料電池に使用するものである。

【0002】

【従来の技術】 高分子固体電解質を使用した電気化学装置ではエネルギー効率の一層の向上が求められており、そのため電極構造を工夫し、電極反応点を三次元化して反応活性点を増す様にすると共に高分子固体電解質を電極内部にも配置し、速やかにイオンが移動できる様にしている。発生したイオンを速やかに対極まで移動できる様にするためには、電極内の固体電解質と隔膜である固体電解質膜との接触が良く、又固体電解質膜自体の膜抵抗が低い必要があり、そのためには膜厚はできるだけ薄い方が好ましい。更に、燃料電池で使用されている高分子固体電解質膜は常に湿潤状態で使用しなければイオン伝導性の低下や、分極が発生して性能が低下するため、反応ガスに加湿して、間接的に湿潤状態を維持するようしているが、高分子固体電解質膜が薄いほど加湿効率が良く、限界電流密度の向上が期待できる。

【0003】 また、従来は、固体電解質膜と電極をそれぞれ別に用意し、これらを重ね合わせた後ホットプレスにより接合する方法が一般的に行われており、高分子固体電解質としては市販品として膜状に成形されたもの（例えば米国デュポン社製ナフィオン#115等）や、その溶液をキャストして薄膜状に成形したもの等が使用されている。またホットプレスせずに機械的にはさみこんで使用することも提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ホットプレスによる接合に於いては、温度により膜が軟化したところで圧力が加えられるため、膜厚をあまり薄くする

と膜が破壊されて、ガス漏れを生じたり、電極間の短絡が発生したりしやすいという問題があった。このことは電極の平滑性が悪いときには更に難しい問題となるため、極端に膜厚を薄くすることは困難であった。またホットプレス時に電極自体も圧密化されるため、高電流密度での作動を可能にするための電極の重要な要素である通気性を損なうという問題もあった。

【0005】これら等の問題を解決し、またホットプレス工程そのものを省略できるということで、機械的にはさみこんで使用する方法も提案されているが、電極との接触を一様に保つこと及び接触抵抗自体を低く保つためには、かなりの圧力を必要とし、膜厚を薄くした場合、ホットプレスと同様の問題があった。また複数セルを積み重ねて構成される燃料電池に於いては、電極または膜の応力緩和等により長期にわたって一定の接触抵抗を保つことは困難であり信頼性の低いものになってしまう。

【0006】これらの問題を解決する為に、電極触媒、好ましくはシート状に成形された電極または電極触媒面上に、高分子固体電解質樹脂の溶液を塗布乾燥することにより直接固体電解質膜を形成して接合体とし、更にこの様にして成形された接合体どうしを固体電解質膜面をつき合わせてホットプレスするか、または高分子固体電解質樹脂溶液またはその溶媒を塗布した後つき合わせて一体化した後溶媒を除去するか、または電極面に高分子固体電解質樹脂の溶液を塗布した後未乾燥状態のうちにやはり電極または電極面に高分子固体電解質溶液を塗布または塗布乾燥したものをつけ合わせた後、溶媒を除去して陽極／膜／陰極一体成形品とすることも提案されている。しかしながら、電極触媒層面上に高分子固体電解質樹脂溶液を塗布して膜を成形する方法では、電極構造によっては造膜性が悪く、過度に溶液を塗布する必要があり、そのため電極触媒層内への高分子固体電解質樹脂の浸透が過剰になり、ガス拡散性を阻害する可能性があった。また均一な膜厚とすることも難しく、膜厚を薄くしようとする場合、やはり電極間の短絡を生じる可能性が高いものであった。

【0007】本発明者は、高分子固体電解質膜を使用した電気化学装置の高エネルギー効率、及び高電流密度での作動を可能とすべく、固体電解質膜の厚さを薄くすることを可能とし、しかも電極本来の物性を損なわずに、電極との接触抵抗を低く且つ確実に確保し、また必ずしもヒートプレス行程を必要としない電極／膜接合体または電極／膜／電極接合体として、電極表面に、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（以下、ポリテトラフルオロエチレンをPTFEと略す。）とその多孔質空隙部に含有された高分子固体電解質樹脂とからなる複合高分子固体電解質膜を一体に成形したものを提案している（特願平6-303672号明細書）。

すなわち電極上に延伸多孔質PTFEを配置した後、その表面に高分子固体電解質樹脂溶液を塗布することにより、延伸多孔質

PTFEの空隙部に高分子固体電解質樹脂溶液を含浸し、その後、溶媒を除去することにより、電極表面に複合高分子固体電解質膜を形成すると同時に電極と一体にするものである。

【0008】しかしながらこの方法においても、電極の物性によっては、表面に塗布した高分子固体電解質溶液が延伸多孔質PTFE膜を透過して電極にしみこむことにより電極の組成を変えてしまい、電極特性に悪影響を及ぼすことがある。またこの現象が部分的に起こった場合電極特性のバラツキや複合高分子固体電解質膜の厚さや抵抗のバラツキを引き起こすことも有り得る。

【0009】以上のこととは別に、本発明者は高分子固体電解質膜を用いた電気化学装置用の電極として延伸多孔質PTFEの空隙に少なくとも高分子固体電解質樹脂と触媒とを含む成分を充填して成る触媒層を提案しており、またこれをガス拡散層材料面上で構成することにより、ガス拡散層／触媒層一体のいわゆるガス拡散電極を提案している（特願平6-304991号明細書）。しかしこの電極において延伸多孔質PTFEの空隙に高分子固体電解質樹脂と触媒を含む成分を充填するためにはこれら成分を溶媒に溶解または分散させたインク状溶液とする必要があり、しかもこの溶液はPTFEを濡らす程度に表面張力の低い物である必要がある。このためこのインク状溶液はガス拡散層材料をも濡らし得るものとなるため、ガス拡散層材料面上で触媒層を形成するときにインク成分の一部、特に高分子固体電解質樹脂分がガス拡散層に浸透してしまうことがあり、このためガス拡散層の撥水性が低下してしまい、例えば燃料電池として作動させた場合、発生する水分により触媒面が濡れてしまいガス拡散が悪くなり、その結果性能低下を引き起こしてしまったことがある。

【0010】本発明は、これら問題点を解決し、均一な膜厚及び高強度を有しており、しかも必要最低限の厚さの高分子固体電解質薄膜と、これに強固に結合しており、しかも電気（イオン伝導）的な接触も十分に確保されており、従って生成イオンの移動も速やかに行われ、ガス拡散性も良く、反応性の高い、高強度の触媒層とから成る高分子固体電解質膜／電極接合体を提案するものであり、さらにはこの接合体の高分子固体電解質膜を挟む反対面にも電極を有する電極／高分子固体電解質膜／電極接合体をも提案するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンとその多孔質空孔部に含有された高分子固体電解質樹脂とからなる複合高分子固体電解質膜の表面に、延伸多孔質PTFEの空隙中に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質を含む電極構成成分を充填して成る電極が一体に形成されていることを特徴とする複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体、及び、上記複合高分子固体電解質膜の両面に、延伸多孔

質 P T F E の空隙中に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質を含む電極構成成分を充填して成る電極をそれぞれ一体に形成した電極／複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体を提供するものである。

【0012】本発明は、同様に、離型性を有する基材上に第1の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンを配置した後、その表面に高分子固体電解質樹脂の溶液を塗布することにより、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中に高分子固体電解質樹脂を含浸し、溶媒を除去して複合高分子固体電解質膜を形成し、引き続いてその表面に第2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を配置し、その表面に、少なくとも電極触媒と高分子固体電解質樹脂とを含むインク状溶液を塗布することにより、第2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中にインク状溶液を含浸した後、溶媒を除去することにより電極を高分子固体電解質膜表面に形成して得た後、離型性を有する基材を除去して複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体を得ることを特徴とする複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体の製法、並びに、予め成形された電極上に第1の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンを配置した後、その表面に高分子固体電解質樹脂の溶液を塗布することにより、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中に高分子固体電解質樹脂を含浸し、溶媒を除去して複合高分子固体電解質膜を形成し、引き続いてその表面に第2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を配置し、その表面に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質樹脂とを含むインク状溶液を塗布することにより、第2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの空隙中にインク状溶液を含浸した後、溶媒を除去することにより電極を複合高分子固体電解質膜表面に形成することを特徴とする電極／複合高分子電解質膜／電極一体成形体の製法を提供する。

【0013】本発明で使用される延伸多孔質 P T F E (以後 E P T F E と略す) とは、特公昭 51-18991 号公報に記載されるようなものであり、無数の P T F E の微小結節とこれらを相互に連結する P T F E 微細繊維からなる 3 次元的網目構造物である。その物性、構造は製造条件により制御可能であり、空隙率の高さの割には高強度な構造物を提供し得る。また高分子固体電解質 (以後 P E と略す) 樹脂としては、用途に応じて各種の物が使用できるが、例えばポリエチレンオキサイド／アルカリ金属塩複合体や各種有機電解液と相溶し保持可能なゴム類が挙げられる。また燃料電池用としてはパーフロロスルфон酸樹脂や、各種炭化水素系、フッ素系のイオン交換樹脂が用いられる。また場合によってはこの P E 樹脂に、電子伝導性の生じない範囲で白金などの触媒やカーボン粉末、各種セラミクス粉末を加えても良い。

【0014】これら樹脂溶液の溶媒としては一般に各種炭化水素系の有機溶剤、水、あるいはこれらの混合溶剤

が使用される。E P T F E 膜に P E 樹脂溶液を含浸、あるいは塗布含浸する場合、樹脂の分子量や溶媒の種類によっては含浸しにくいことがあるが、この場合、濃度調整や界面活性剤あるいは表面張力の低い溶剤の添加、E P T F E 膜の表面処理など、適宜適当な処理をすれば良い。

【0015】本発明においては、この E P T F E の空隙中に高分子固体電解質樹脂を含浸することにより薄くて高強度を有する複合 P E 膜を得るわけであるが、その方法としては特に限定するものではなく、例えば P E 樹脂溶液に E P T F E 膜をディッピングした後溶媒を除去することにより行っても良く、刷毛等により表面に塗布したり、スクリーン印刷法により塗布したり、ロールコーラー等により塗布して含浸した後、溶媒を除去して作成しても良い。また含浸しにくい場合には、機械的に揉み込むような操作や超音波を作用させるような物理的な操作を施しても良い。もちろんこれを数回繰り返して含浸して作成しても良い。この場合、E P T F E と P E 樹脂の複合膜の表面に P E 樹脂のみの層ができるいても良く、また E P T F E の一部が層状に露出していても構わなく、無孔性の層が連続的に形成されれば良い。また溶媒の除去は風乾または加熱乾燥等適当な方法で構わないが、P E の分解を招くような過度の加熱は避ける必要がある。ここで使用される E P T F E としては、必要な強度及び膜厚を満たしていれば、空隙率の高い物ほど膜抵抗が低くなるため好ましいが、一般的には膜厚 1 μ m から 100 μ m、好ましくは 2 μ m から 30 μ m、空隙率 60% から 98% 程度、好ましくは 80% から 95%、孔径は 0.05 μ m から 5 μ m、好ましくは 0.5 μ m から 2 μ m のものが使用できる。

【0016】更に場合によっては、この E P T F E に電子伝導性の生じない範囲で白金などの触媒粉、カーボンブラック、黒鉛等の導電性粉末、アルミナ等のセラミクス粉等の各種微粉末等を含ませても良い。この場合には、P T F E とこれら微粉末との均一混合原料を用意し、あとは P T F E 単体原料と同様に加工することによって得られる。

【0017】本発明では、以上の様にして得られた複合高分子固体電解質樹脂膜の表面に、E P T F E の空隙中に少なくとも電極触媒と P E を含む電極構成成分が充填されて成る電極を一体に形成する。ここで使用される E P T F E に適した物性、構造としては、膜厚 3 ~ 200 μ m、空隙率 60% 以上、孔径が E B P 値 (ASTM; F-316-86 に記載の方法であり、最大孔径の目安となるが、E P T F E はフィブリル構造の為最大孔径をそのまま算出するものではない。) で 0.5 kg/cm² 以下である。最適な膜厚は必要な触媒量及び要求特性により変化するが、3 μ m 未満では必要な触媒量を確保するのが困難でありまた十分な三次元的反応の場を確保できない。200 μ m 超ではガス拡散性、イオン伝導性に支

障があり、触媒が十分機能しない。空孔率が60%未満では相対的にP T F E量が多くなり、抵抗値が十分低く成らず、また充填できる触媒量も少なくなってしまう。孔径がE B P 値で0.5 kg/cm²超では孔径が小さすぎて触媒粒子を膜内空隙部に充填することが困難である。また、できるだけ微小結節部の小さい構造、可能ならば微小纖維のみからなる構造が好ましいがこれに限定されない。この様なE P T F E フィルムを使用することによりはじめてその空隙部にP E 及び触媒成分を含む材料を充填することが可能となるとともに必要な触媒量、ガス拡散性、導電性（イオン及び電子）を確保でき、したがって優れた電極として機能できるとともに、E P T F E フィブリルネットによる補強効果、及びE P T F E のマトリクス効果により、均一な触媒層を再現性良く得ることができる。

【0018】またこのE P T F E として、その材料肉質に導電性材料、例えばカーボンブラック、黒鉛粉末、白金をコートしたチタン粉末、等を含んでいても良い。もちろんこの粉末が触媒そのもの、または触媒を担持したものでも良い。この様に材料肉質にこれらの微粉末を含むE P T F E を作成するには、P T F E のディスパージョンにこれら粉末を分散させた分散液を混合後、共凝集させた後水分を除去し、粉碎して粉末状にした材料を用意し、これをP T F E の材料と同様に特公昭51-18991号公報に開示の方法に準じて加工して得ることができる。

【0019】E P T F E の空隙部への少なくとも高分子固体電解質樹脂と触媒を含む成分の充填は、これら成分を含む混合溶液をE P T F E 空隙部に含浸した後、溶媒を除去することにより行われる。この溶液の溶媒としては、水+界面活性剤、有機溶剤等またはこれらの混合溶液が使用されるが、高分子固体電解質樹脂が溶解できるかまたは安定して分散していられるものである必要がある。

【0020】高分子固体電解質樹脂としては、前記複合P E 膜に使用したものが好ましいが、特にこれにこだわるものではなく、炭化水素系またはフッ素系のイオン交換樹脂が任意に使用し得る。最適にはパーフロロカーボン系のイオン交換樹脂、特にパーフロロスルフオノン酸樹脂が好ましい。この樹脂は例えば米国デュポン社より「ナフィオン」の商標で入手できる。またこの樹脂の溶液の溶媒は各種アルコール類を中心とする有機溶剤またはこれと水との混合溶媒が使用される。

【0021】触媒は、電極触媒として作用する任意の粉末が用途に合わせて使用し得る。例えばオゾン発生電極では、二酸化鉛、水電解電極では白金または白金属金属合金、燃料電池では白金または白金合金担持カーボンブラック等である。この触媒粉末と高分子固体電解質樹脂との混合溶液は、上記溶媒に触媒粉末を分散させた後、高分子固体電解質樹脂溶液を加えることにより作製でき

る。さらに場合によっては、P T F E ディスパージョンまたはF E P ディスパージョン等を加えることにより撥水性を強化したり、重炭酸アンモニウム、食塩、炭酸カルシウム等の造孔剤を加え成形後に除去することにより孔を作り、ガス拡散性をさらに高めるようにしても良い。

【0022】また高分子固体電解質樹脂と触媒を含む混合溶液としては、高分子固体電解質樹脂と触媒前駆物質を含む溶液と導電性粉末との混合溶液であることができる。すなわち高分子固体電解質樹脂として陽イオン交換樹脂を使用した場合にはこの交換基に結合できるような触媒金属の陽イオンを加えることにより、触媒金属の陽イオンを高分子固体電解質樹脂に結合させた樹脂と導電性粉末と高分子固体電解質樹脂の混合溶液であっても良い。具体的には、導電性粉末としてカーボンブラックを使用し、これを高分子固体電解質樹脂溶液に分散させてカーボンブラックに高分子固体電解質樹脂を吸着させた後、触媒金属の陽イオン、例えば白金アンミン錯体溶液を加えてイオン交換させた後更に高分子固体電解質樹脂溶液を加えてインク状溶液を調整すれば良い。もちろんこれらを同時に混合した物であっても良い。この様な溶液を使用した場合には、本発明により膜/電極または電極/膜/電極一体成形体を形成した後何らかの還元処理により触媒前駆物質を触媒に変換してやる必要がある。この還元処理としては加熱水素還元処理や、水素化硼素ナトリウム等による化学還元法等の適切な方法によれば良い。このような溶液を使用することにより、活性の高い触媒を得ることができる。

【0023】以上のようにして得られた溶液をE P T F E に含浸するには、また単にフィルム表面に塗布することにより行うこともできる。またこれをさらにロール等に通すことにより機械的にE P T F E フィルム中に押し込むようにしてもよい。この触媒と高分子固体電解質樹脂溶液を混合し含浸、溶媒除去による固化の操作により、触媒を高分子固体電解質樹脂で被覆するとともに、高分子固体電解質樹脂が触媒粒子同士を結着させ、またE P T F E フィルムの内部網目構造上に触媒を固定するバインダーの役を果たし、更に前記複合P E 膜との接合バインダーの役を果たすと共に触媒粒子上で生成されるイオンを速やかに高分子固体電解質膜まで移動させる通路を形成する。

【0024】本発明によれば、触媒層の機械的強度はE P T F E フィルムマトリクスによるため、必要最小限の高分子固体電解質樹脂により、機械的に安定した触媒層を形成でき、そのため過剰な高分子固体電解質樹脂によるガス拡散性の阻害を防止できる。さらにこの混合溶液から溶媒が除去される際には、固形成分が凝集し、体積が小さくなるが、本発明によれば、E P T F E のフィブリルマトリクスにより凝集力が分散されるため、凝集収縮時に、体積収縮、または溶媒容積分が、そのまま微細

空隙を形成することになりガス拡散性の良い構造となる。また高分子固体電解質樹脂そのものは連続しているため、イオンの移動はスムースに行われ、結果として優れた電極性能を提供する。

【0025】更に本発明では、この触媒層の形成をEPTFEとPE溶液から得られた複合PE膜上で行うことにより触媒層と複合PE膜との接合をも同時に行うものである。この様なことは、本触媒層と本複合PEの組み合わせによりはじめて可能となることであり、例えば一般に入手可能な熱溶融成形によるPE膜上で同様の操作により本触媒層を形成しても、その後で熱と圧力を十分にかけない限り十分な接合強度を得ることはできない。また本発明の接合体に於いては複合PE膜のPEと触媒層中のPEが連続している為、イオンの移動はスムースに行われ、結果として優れた電極性能を提供するものであると同時に電極への過剰のPE樹脂の浸透が無く、所定の電極成分のままの電極が形成され、高性能の電極を再現性良く安定して作製することが可能である。

【0026】ここでEPTFE膜無しに、単にPE樹脂溶液をキャストして得た膜を使用して同様の操作を行った場合には、触媒層形成時に使用するインク状溶液の溶媒により、PE膜が溶解してしまったり、激しく膨潤して、うまく触媒層を形成できないばかりでなく、溶媒除去時にクラック等が発生して、接合体を形成することは困難である。このことは特に薄いPE膜の時にはより困難となる。逆に本PE膜を使用したとしても、触媒層形成時のEPTFE膜無しにインク状溶液を直接塗布することにより触媒層を形成しようとしても、溶媒除去時の凝集力により、激しくひび割れた触媒層となってしまい、電極としての性能に劣るものとなってしまう。

【0027】また、この操作を行う場合、単独の複合PE膜上で行っても良いが、より好ましくは、離型性を有する基材上で複合PE膜を形成し、続けてその表面にこの操作を行うようにする、すなわち離型性を有する基材上に第一のEPTFEを配置した後、その表面にPE溶液を塗布することによりEPTFEの空隙中にPE溶液を含浸し、溶媒を除去して複合PE膜を形成した後上記と同様にして更にその表面に触媒層を形成した後、離型性を有する基材を除去して本発明の複合PE膜/電極一体成形体を得るのが好ましい。

【0028】離型性を有する基材上に複合PE膜を形成することにより、次工程の触媒層形成時にPEの溶媒に曝されても、ほぼ完全に面方向への膨潤を抑えることができ、より均一で高性能な触媒層を形成することができると共に、基材と一体で複合PE膜を扱えるため、特に複合PE膜が薄い場合、その取扱いが著しく容易となる。

【0029】離型性を有する基材としては、最終的に本発明の接合体を剥離でき、また本発明の接合体形成時の溶媒に著しく膨潤等をおこさないものであれば良く、例

えばポリエチレン、ポリプロピレン、シリコン、各種フッ素樹脂等の表面を有するものであれば良い。本発明により得られた接合体を電気化学装置に使用するには、PE膜を別に用意し、この膜の両面に本発明の接合体を、複合PE膜がこのPE膜に向き合うようにして合わせ、ヒートプレスすることにより接合して電極/膜/電極接合体としても良いが、より好ましくは本発明の接合体どうしを、複合PE膜面を向き合わせて接合して電極/膜/電極接合体を得る。本発明の接合体では複合PE膜を溶液から形成しているため、非常に接着性にすぐれ、たとえばヒートロールのようにかなり短時間の、比較的穏やかな条件での加熱加圧操作により容易に接着可能で、しかも十分な接着強度を有するものが作製可能である。また別の方法として、少なくとも一方の複合PE膜の表面にPE溶液またはその溶媒のみを塗布することによりその表面を溶解させ、引き続いてやはり向かい合わせて突き合わせた後溶媒を除去して接合しても、十分な接着強度を有する接合体を作製することができる。これらの方法は、特にPE膜を薄くしようとした場合、少なくとも一方の電極に本発明一体成形体を使用することによりはじめて可能となるものであり、市販の熱溶融成形による膜では同様の操作を行っても十分な接合強度は得られない。またEPTFEを含まないPE樹脂のみのキャスト膜によるものではヒートロールを通したときに、軟化して極端に強度が低下し破れたり、電極間が短絡してしまったり、膜厚が極端に変化あるいはばらついてしまい信頼性の低いものとなってしまう。同様にPE樹脂溶液を塗布しても市販膜では接着力は得られないし、キャスト膜によるものでは、膨潤ないし溶解してしまい、安定した接合は困難である。

【0030】また、本発明は、更に電極/膜/電極接合体を提案する。すなわち、高分子固体電解質溶液を延伸多孔質PTFEに含浸した後、溶媒を除去することにより得られた複合高分子固体電解質膜の少なくとも片面に、延伸多孔質PTFEの空隙中に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質を含む電極構成成分が充填されて成る電極が一体に成形されていることを特徴とする電極/複合高分子固体電解質膜/電極一体成形体である。この様な製品は、予め成形された電極上に第1の延伸多孔質PTFEを配置した後、その表面に高分子固体電解質の溶液を塗布することにより、延伸多孔質PTFEの空隙中に高分子固体電解質を含浸し、溶媒を除去して複合高分子固体電解質膜を形成し、引き続いてその表面に第2の延伸多孔質PTFE膜を配置し、その表面に少なくとも電極触媒と高分子固体電解質とを含むインク状溶液を塗布することにより、第2の延伸多孔質PTFEの空隙中にインク状溶液を含浸した後、溶媒を除去することにより電極を複合高分子固体電解質膜表面に形成して得ることができる。

【0031】ここで、予め成形された電極としては、P

E膜を使用する電気化学装置に使用される電極であれば、全て適用可能であるが、複合PE膜との接着性を増すために、予めPE溶液を塗布しておく必要のある場合もある。この様な電極としては、各種触媒粉末をPTFE等の樹脂で結着したもの、あるいはこの表面にPE樹脂を塗布含浸したもの等が挙げられるが、より好ましくは、離型性を有する基材、あるいは導電性で且つ撥水性を有するいわゆるガス拡散層材料面上に、前述のインク状溶液を塗布、乾燥して得た電極が好ましく、特には、離型性を有する基材またはガス拡散層材料面上に前述したのと同様にしてEPTFEの空隙中に少なくとも電極触媒とPE樹脂を含む電極構成成分が充填されて成る電極が好ましい。もちろん離型性を有する基材上に電極を構成した後、本発明の電極／膜／電極の接合体を構成した場合には、これを構成した後、この基材を最後に取り除くのは前述したのと同様であるが、ガス拡散層材料面上に構成した場合には、そのまま使用することになる。

【0032】以上の説明でわかる通り、本発明によれば電解質膜／電極の接合体または電極／電解質膜／電極の接合体を得ることができるが、本発明ではさらに集（給）電体との接合も同時に行ってもよい。この集（給）電体と一体に成形する場合、上記の含浸を行った後、まだ溶媒を除去しないうちに後述するような集（給）電体またはガス拡散層材料面上に固定した後、溶媒を風乾等により除去することにより、溶媒及び高分子固体電解質樹脂の凝集力により、高分子固体電解質樹脂をバインダーとして、接合、一体化する。別の一体化成形方法としては、集（給）電体またはガス拡散層材料面上にEPTFEフィルムを固定した後、前述の混合溶液を塗布するか、またはさらにこれをロール等に通すことによりEPTFEの空隙中に溶液を含浸した後風乾等により溶媒を除去し、接合、一体化することもできる。

【0033】以上の何れの方法においても、高分子固体電解質樹脂の種類によって、最終的に加熱等の手段により、樹脂を安定化する必要のある場合もある。図1

(A) (B) に本発明の（電極／）複合高分子固体電解質膜／電極一体形成体を示す。図1中、1は複合高分子固体電解質膜、2は電極、3は高分子固体電解質膜のEPTFEの微小結節、4はEPTFEの微細纖維、5は高分子固体電解質、6は少なくとも電極触媒と高分子固体電解質を含む電極構成成分である。

【0034】一般に、本発明の電解質膜／電極の接合体の用途では、多くの場合集電体または給電体とともに用いられ、特に燃料電池の場合、さらに、その間に導電性の撥水性ガス拡散層が設けられることも多い。集（給）電体としては、ニッケル、チタン、銅、ステンレス等のメッシュまたはエクスパンドメッシュ、あるいはこれらメタルメッシュに金や白金族のメッキまたはコーティングしたもの、ポーラスカーボンまたはグラファイト、カーボンペーパー等が使用される。

【0035】また、撥水性ガス拡散層としては上記集（給）電体の材料と同様のものをPTFEで撥水処理したものや、PTFEとカーボンブラックまたは黒鉛等の導電性粉末を混ぜ合わせて上記集（給）電体にプレス等により一体に成形したもの、ペースト状にして塗布し、乾燥焼成して成形したもの、混練してシート状に成形したもの、さらにこれを延伸してより多孔度を上げたもの等がある。

【0036】以上の如き本発明の電解質膜／電極接合体を各種の電気化学装置に使用する仕方は、本発明の電解質膜／電極を用いる以外従来と同様であることができる。図2に燃料電池の例を示す。図2中、1は高分子固体電解質、2は電極、7、8は集（給）電体、9、10はセパレータ板、11、12はガス供給溝、13はガス拡散層シートである。必要に応じて本発明の高分子固体電解質1／電極2の接合体又は電極2／高分子固体電解質1／電極2の接合体は集（給）電体との接合体として使用することができる。

【0037】こうして構成された高分子固体電解質燃料電池では、図2を参照すると、ガス供給溝28にO₂を溝29にH₂を供給すると、電極22内でO₂ + 4 H⁺ + 4 e⁻ → 2 H₂O、電極23内で2 H₂ → 4 H⁺ + 4 e⁻の反応が起こり、4 H⁺は高分子固体電解質21を通って電極23から電極22へ流れ、4 e⁻は外部負荷を通過することにより電気エネルギーとなる。作動温度は60℃から100℃程度、好ましくは80℃程度である。

【0038】なお、本発明の電解質膜／電極は高分子固体電解質燃料電池のほか、水電解装置やオゾン発生器などにも使用できる。

【0039】

【実施例】

実施例1

PPシートの表面に膜厚10μm、空隙率83%、最大孔径がEBP値で1.75Kg/cm²のEPTFEフィルムを固定した後、その表面に濃度5wt%のパーフルオロスルfonyl酸樹脂溶液を塗布することによりEPTFEフィルムの空隙部に含浸したのち70℃で風乾することにより溶媒を除去して樹脂をフィルム中に固定した。この操作を4回繰り返すことによりEPTFEフィルムの空隙部に樹脂を十分に含浸固定して、ほぼ透明な複合高分子固体電解質膜を得た。このとき、この複合高分子固体電解質膜は、PPシートに十分固着しており、ほぼ一體のシートとして取り扱える状態であった。

【0040】これとは別に、白金を30wt%担持したカーボンブラック（以後PtCと略す）3にたいしてパーフルオロスルfonyl酸樹脂1の割合で混合した濃度10wt%インク状溶液を用意した。次に、先に用意したPPシート／複合高分子固体電解質膜の複合高分子固体電解質膜表面に、膜厚10μm、空隙率91%、最大孔径がEBP値で0.13Kg/cm²のEPTFEフィルムを固

定した後、前記インク状溶液をその表面に塗布することにより、このE P T F E フィルムの空隙部にインク状溶液を含浸し、70℃で風乾することにより溶媒を除去して、複合高分子固体電解質表面にE P T F E フィルム空隙部および内部構造表面にP t C と高分子固体電解質樹脂がまつわりついた形の触媒層を一体に形成した。その後、P P シートからこの一体成形体を剥しとて、本発明の複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体を得た。

【0041】実施例2

実施例1で得た一体成形体を2枚、複合高分子固体電解質面をつき合わせて重ねた後、150℃に加熱した一対のロール間に通すことにより熱融着させて一方の面を空気極、もう一方の面を水素極として、図2の様にカーボンブラックとP T F E とからなるガス拡散層シートではさみ、更にその外側にP T F E で撥水処理したカーボンペーパーを配置した後、リブ付きセパレータ板で押さえ込むことにより、燃料電池を構成した。そして、この燃料電池を発電させたところ、0.5 A/cm² の電流密度で0.64 Vの出力が得られた。またこの時の交流抵抗値は約0.07 オーム・cm² であり、これらの値は80時間運転後もほとんど変化しなかった。

【0042】実施例3

実施例1においてP P シートの上に固定したE P T F E フィルムとして膜厚6 μmのものを使用し、また高分子固体電解質樹脂の塗布含浸を2回とした他は同様にして本発明の複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体を得た。次に別に用意した膜厚50 μmの溶融成形によるパーカルオロスルファン酸膜を間にして本発明の一体成形体を2枚複合高分子固体電解質膜面が向き合うように配置して、140度C、30 kg/cm² の圧力でホットプレスすることにより一体に接合した。この接合体を用いて実施例2と同様にして燃料電池を構成し、酸素水素を供給して発電させたところ、1 A/cm² の電流密度で約0.6 Vの出力が得られた。

【0043】実施例4

膜厚70 μmのP P シートの上に、実施例1で使用したのと同じ膜厚10 μm空隙率91%のE P T F E フィルムを配置し、実施例1で使用したのと同じインク状溶液をその表面に塗布することにより、E P T F E フィルム中で含浸し、溶媒を除去して、E P T F E フィルム空隙

中にP t C と高分子固体電解質樹脂との混合物が含有された電極を形成した。この電極はP P シートに良く固定していた。

【0044】続いて更にこの表面に、膜厚18 μm空隙率85%のE P T F E フィルムを配置した後、その表面に濃度9 wt%のパーカルオロスルファン酸樹脂溶液を塗布し、引き続いて70℃で風乾した。この工程を5回繰り返すことにより、このE P T F E フィルム空隙中にパーカルオロスルファン酸樹脂を含浸固定して、電極表面上に一体に複合高分子固体電解質膜を形成させた。

【0045】次に、更にこの表面に先に使用したのと同じ膜厚10 μm、空隙率91%のE P T F E フィルムを配置し、やはり同じインク状溶液を塗布、含浸、溶媒除去することにより、このE P T F E フィルム空隙中にP t C と高分子固体電解質樹脂との混合物が含有された電極を複合高分子固体電解質膜上に一体に形成して、P P シート上に電極／複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体を形成した後、P P シートから剥しとて本発明一体成形体を得た。

【0046】実施例5

実施例4で得られた一体成形体を実施例2と同様にして、水素-空気燃料電池を構成し発電させたところ、0.5 A/cm² の電流密度で0.62 Vの出力が得られた、またこのときの交流抵抗値は0.065 オーム・cm² であった。

【図面の簡単な説明】

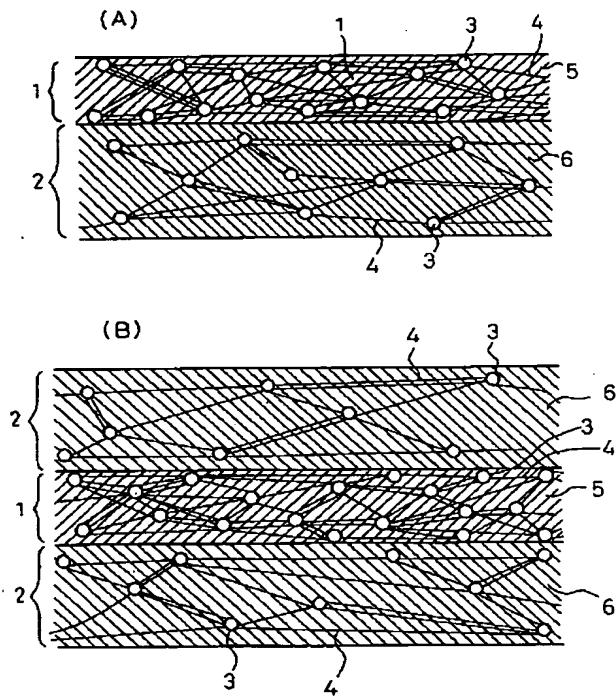
【図1】本発明の複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体（A）及び電極／複合高分子固体電解質膜／電極一体成形体（B）の断面図である。

【図2】燃料電池の例を示す断面図である。

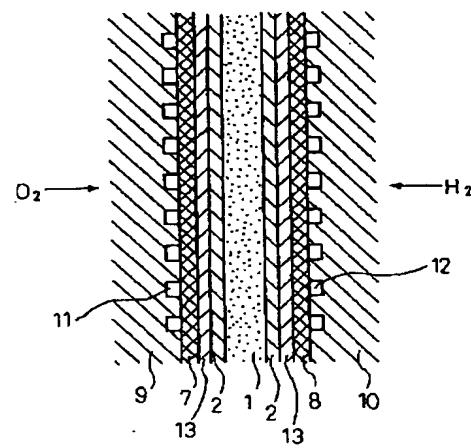
【符号の説明】

- 1…複合高分子固体電解質膜
- 2…電極
- 3…微小結節
- 4…微細纖維
- 5…高分子固体電解質樹脂
- 6…電極触媒・高分子固体電解質樹脂混合物
- 7, 8…集（給）電体
- 9, 10…セパレータ板
- 11, 12…ガス供給溝

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号 庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

B